Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Phenylhydroxylamin auf Nitrosobasen.

Zur Kenntniss der Nitrosoverbindungen der Metamidophenole.

Von

WILHELM SPINDLER.

Druck von Otto v. Holten, Berlin C.

1896.

Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Phenylhydroxylamin auf Nitrosobasen.

Zur Kenntniss der Nitrosoverbindungen der Metamidophenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Friedrich Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

WILHELM SPINDLER

aus Berlin.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1896.

Druck von Otto v. Holten, Berlin C.

1896.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im Königlichen Universitäts-Laboratorium zu Erlangen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professors Otto Fischer ausgeführt. Ich freue mich, dem innigsten Gefühle des Dankes an dieser Stelle Ausdruck verleihen zu dürfen, zu dem mich die unermüdliche Unterstützung und die vielfache Anregung meines verehrten Lehrers, Herrn Professor Fischer, immer verpflichten.

Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Phenylhydroxylamin auf Nitrosobasen.

Theoretischer Teil.

Nach Nietzki[1]) treten Nitrosophenol und Hydroxylamin in Wechselwirkung mit einander und erzeugen unter Wasserabspaltung Chinondioxim.

$$C_6H_4 \begin{matrix} NOH \\ O \end{matrix} + H_2NOH = C_6H_4(NOH)_2 + H_2O.$$

Es lag der Versuch nahe, auch Nitrosobasen in ähnlicher Weise zu behandeln, und es zeigte sich[2]), dass Nitrosoanilin mit salzsaurem Hydroxylamin ebenfalls Chinondioxim bildet; gleichzeitig sprachen die genannten Autoren die Vermutung aus, das wahrscheinlich alle p. Nitrosobasen sich in Chiondioxim überführen liessen, und führten kurz an, dass die Nitrosoderivate des Methyl-, Dimethyl- und Diaethylanilins schwierig in diesen Körper übergehen.

[1]) Ber. 20, 613. [2]) Ber. 21, 684.

Es war nun Gegenstand dieser Arbeit, festzustellen:

A. Ob überhaupt die primären Nitrosobasen mit Hydroxylamin leichter reagieren als die sekundären resp. tertiären;

B. ob in der Naphtalinreihe derselbe Unterschied existiert.

C. Im Anschluss an die Entscheidung beider Fragen wurde das Verhalten der Nitrosobasen gegen Phenylhydroxylamin studiert.

In ihren Reaktionen gegen die salzsauren Salze des Hydroxylamins und Phenylhydroxylamins wurden beobachtet:

a. Nitrosoanilin,
b. Nitrosomethylanilin,
c. Nitrosoaethylanilin,
d. Nitrosodimethylanilin,
e. Nitrosodiaethylanilin,
f. Nitroso β naphtylamin,
g. α Nitrosodimethylnaphtylamin.

Experimenteller Teil.

A.

Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die Nitrosobasen.

Die selbst dargestellten p. Nitrosobasen (je 2 g) wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, in einer Kältemischung stark abgekühlt und das in nicht zu starkem Alkohol gelöste überschüssige salzsaure Hydroxylamin (je 3½ g) langsam zugegeben; die Mischung wurde etwa eine Stunde in der Kälte belassen.

Setzt man nun die Reaktionskörper der gewöhnlichen Zimmertemperatur aus, so bemerkt man, dass nach kürzerer oder längerer Zeit die Farbe der grünen oder gelben Lösungen nach rotbraun umschlägt.

Die Lösungen trüben sich und setzen an den Gefässwandungen gefärbte, lichtbrechende Nadeln ab. Man giesst jetzt die Reaktionsprodukte in kaltes Wasser. Bei den primären Basen scheiden sich sofort grosse Massen von schwach gefärbten Nadeln ab, die Filtrate sind hell.

Bei den sekundären Basen ist die Menge der gefärbten Nadeln erheblich geringer, die Filtrate sind dunkler.

Bei den tertiären Basen erhält man nur sehr wenig stark gefärbte Ausbeute, die Filtrate sind sehr dunkel.

Unter Beobachtung oben angeführter gleicher Bedingungen beträgt die Reaktionsdauer bei

1.	primärer Base	p.	Nitrosoanilin	1 Std.
2.	sekundärer „	„	Nitrosomethylanilin .	6 „
3.	„ „	„	Nitrosoaethylanilin .	6 „
4.	tertiärer „	„	Nitrosodimethylanilin	18 „
5.	„ „	„	Nitrosodiaethylanilin	160 „

Die Ausbeute an Rohmaterial betrug für die Kondensation des salzsauren Hydroxylamins mit

1.	p. Nitrosoanilin	(2 g)	1,5 g	= 70 %
2.	„ Nitrosomethylanilin	„	1 g	= 50 %
3.	„ Nitrosoaethylanilin	„	0,9 g	= 50 %
4.	„ Nitrosodimethylanilin	„	0,27 g	= 15 %
5.	„ Nitrosodiaethylanilin	„	0,15 g	= 10 %.

Saugt man die Niederschläge auf der Pumpe ab und wäscht mit stark verdünntem Alkohol, so kristallisieren die Körper aus trockenem Aether in schwach gefärbten, hübschen Nädelchen, aus stark wasserhaltigem

Aether in hochgelben Nadeln, welche beim scharfen Trocknen ihr Kristallwasser verlieren und weniger gefärbt erscheinen.

Was nun die einzelnen Reaktionen selbst anlangt, so wurde die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf

a. Nitrosoanilin

von O. Fischer und Hepp[1]) bereits beschrieben. Nach einer Stunde scheiden sich aus einer verdünnten alkoholischen Lösung von Nitrosoanilin, welche mit überschüssigem salzsauren Hydroxylamin versetzt war, nach dem Verschwinden der grünen Farbe feine, weisse Nadeln ab, wenn man die helle Lösung in Wasser giesst.

$$C_6H_4\begin{cases}NO\\|\\NH_2\end{cases} + H_2NOH = C_6H_4\begin{cases}NOH\\NOH\end{cases} + NH_3.$$

Die Analyse ergab für 0,2008 g Substanz:

0,3812 CO_2 = 51,78 % C
0,0812 H_2O = 4,49 % H.

Berechnet für

$C_6H_4\begin{cases}NOH\\NOH\end{cases}$ = 52,17 % C
4,35 % H.

b. Nitrosomethylanilin

liefert rotbraune Nadeln, welche aus Aether farblos oder gelb kristallisieren und sich bei 240° zersetzen.

$$C_6H_4\begin{cases}NO\\|\\NH(CH_3)\end{cases} + H_2NOH = C_6H_4\begin{cases}NOH\\NOH\end{cases} + NH_2(CH_3).$$

Die Analyse ergab für 0,2339 g Substanz:

0,4504 g CO_2 = 52,51 % C
0,0961 g H_2O = 4,56 % H.

[1]) Ber. 21, 684.

Berechnet für

$$C_6H_4 \begin{matrix} NOH \\ NOH \end{matrix} = \begin{matrix} 52{,}17\ \% \text{ C} \\ 4{,}35\ \% \text{ H.} \end{matrix}$$

Die von Nietzki und Kehrmann[1]) für Chinondioxim angegebene Ueberführung in das zwei Wasserstoffärmere p. Dinitrosobenzol mittelst alkalischer Ferricyankaliumlösung wurde ausgeführt und der charakteristische goldgelbe, an Bleichromat erinnernde Niederschlag erhalten, welcher sich nicht umkristallisieren liess und in den gewöhnlichen indifferenten Solventien wenig löslich war.

c. Nitrosoaethylanilin.

Alle Reaktionen verlaufen wie bei b.

$$C_6H_4 \begin{matrix} NO \\ | \\ NH\,(C_2H_5) \end{matrix} + H_2NOH$$

$$= C_6H_4 \begin{matrix} NOH \\ NOH \end{matrix} + NH_2\,(C_2H_5).$$

Die Analyse ergab für 0,1849 g Substanz:

$$\begin{matrix} 0{,}3564\ \text{g } CO_2 = 52{,}56\ \% \text{ C} \\ 0{,}0761\ \text{g } H_2O \quad\ 4{,}56\ \% \text{ H.} \end{matrix}$$

0,1498 g Substanz ergaben:

$$26{,}4\ \text{ccm N} = 20{,}2\ \% \text{ N.}$$

Berechnet für

$$C_6H_4 \begin{matrix} NOH \\ NOH \end{matrix} = \begin{matrix} 52{,}17\ \% \text{ C} \\ 4{,}35\ \% \text{ H} \\ 20{,}28\ \% \text{ N.} \end{matrix}$$

d. Nitrosodimethylanilin

reagiert mit Hydroxylamin sehr schwer. Nach 18 Stunden ist zwar die Lösung rotbraun, aber auf Zusatz von Eiswasser fallen nur äusserst wenige braune Nädelchen aus

[1]) Ber. 20, 613.

der tief dunklen Flüssigkeit. Man vermehrt die Ausbeute, wenn man die Flüssigkeit acht Tage in offener Schale stehen lässt und dann abfiltriert. Der Niederschlag wird getrocknet und viele Male mit Aether ausgekocht. Aus der ätherischen Lösung kristallisiert dann endlich das Chinondioxim mit seinen charakteristischen Eigenschaften.

Kocht man dagegen die Reaktionsprodukte am Rückflusskühler zwei Stunden, so erhält man bessere Ausbeute von Chinondioxim.

Ein deutlicher Beweis, dass die Körper nur schwer auf einander reagieren, ist, dass man, sobald die alkoholische Lösung nach achttägigem Stehen nicht in Wasser, sondern in Aether gegossen wird, gefärbte Nadeln erhält, welche mehrere Mal in Alkohol gelöst und mit Aether abgeschieden wurden und sich als farbloses, unverändertes Hydroxylaminchlorhydrat erwiesen.

$$C_6H_4\begin{cases}NO\\N(CH_3)_2\end{cases} + H_2NOH \rightarrow C_6H_4\begin{cases}NOH\\NOH\end{cases} + NH(CH_3)_2.$$

e. Nitrosodiaethylanilin

reagiert mit Hydroxylamin nur äusserst schwierig. Nach siebentägigem Stehen ist die Mischung rotbraun. Giesst man sie jetzt in Eiswasser, so trübt sie sich nur schwach und es fallen sehr wenig Nadeln nach langem Stehen aus, die, aus Aether umkristallisiert, sich bei 240° zersetzen und die gewöhnlichen Reaktionen des Chinondioxims zeigen.

Genügend Substanz zur Analyse wurde ebensowenig wie bei dem vorher angeführten Körper erhalten.

$$C_6H_4\begin{cases}NO\\N(C_2H_5)_2\end{cases} + H_2NOH \rightarrow C_6H_4\begin{cases}NOH\\NOH\end{cases} + NH(C_2H_5)_2.$$

B.

Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Nitrosobasen der Naphthalinreihe.

1. Nitroso β naphtylamin
2. α Nitrosodimethylnaphtylamin

wurden unter denselben Bedingungen wie die Nitrosobasen der Benzolreihe behandelt. Während die Reaktion zwischen Nitroso β naphtylamin und Hydroxylamin bereits nach zwei Stunden beendet ist, verlangt der zweite Körper etwa vierundzwanzig Stunden.

Es ist auch hier also ein Unterschied in der Einwirkung des Hydroxylamins auf primäre und tertiäre Nitrosobasen, jedoch bei weitem nicht in dem Verhältnis, wie in der Benzolreihe. Dort reagieren die Körper in der tertiären Reihe äusserst träge, hier ziemlich leicht. Auch die Ausbeute an Rohmaterial übersteigt erheblich jene im vorhergehenden Teile dieser Arbeit beschriebenen, denn es wurden über 90% der theoretischen Menge bei der ersten Base der Naphthalinreihe, über 50% der theoretischen Menge bei der tertiären Base der Naphthalinreihe bequem erhalten.

Das Reaktionsprodukt von

Nitroso β naphtylamin

fiel sofort nach dem Eingiessen in kaltes Wasser als lehmfarbige, verfilzte Nadeln aus. Dieselben wurden zweimal in heissem Benzol gelöst und durch Ligroin gefällt. Sie bräunten sich bei 140° und schmolzen bei 149—150°. Die Kristalle lösen sich auch in heissem Wasser und fallen beim Erkalten als hübsche, citronengelbe Nädelchen wieder aus. Hierbei tritt jedoch chinolinähnlicher Geruch auf, so dass sich die Substanz bei der Behandlung mit heissem Wasser teilweise zu zersetzen scheint.

$$C_{10}H_6\begin{cases}NO\\|\\NH_2\end{cases} + H_2NOH = C_{10}H_6\begin{cases}NOH\\NOH\end{cases} + NH_3.$$

Die Analyse ergab für 0,1617 g Substanz:

0,3810 g CO_2 = 64,19 % C
0,0636 g H_2O = 4,36 % H.

Berechnet für

$C_{10}H_6\begin{cases}NOH\\NOH\end{cases}$ = 63,83 % C
4,25 % H.

In Alkalien löst sich der Körper rotgelb; mit alkoholischem roten Blutlaugensalz entsteht Dinitrosonaphthalin.

Die Identität des Körpers mit o-Naphthalindioxim oder dem β-Naphthochinondioxim, wie ihn Goldschmidt und Schmidt[1]) oder auch Ilinski[2]), welche ihn auf anderem Wege darstellten, beschrieben, scheint somit genügend festgestellt.

α Nitrosodimethylnaphtylamin

lässt man etwa vierundzwanzig Stunden mit Hydroxylamin stehen und giesst dann das Gemisch in Wasser. Es scheiden sich sofort blassgelbe Nadeln ab, welche sich ähnlich wie die der primären Naphthalinbase verhalten.

Das aus Aether oder verdünntem Alkohol mehrere Male umkristallisierte Produkt zersetzte sich bei 207° und verhielt sich ganz so, wie Nietzki und Guitermann[3]) beschrieben und kann somit als α Naphthochinondioxim angesehen werden. Mit rotem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung wird es zu Dinitrosonaphthalin oxydiert.

[1]) Ber. 17, 2066. [2]) Ber. 19, 345. [3]) Ber. 21, 433.

$$C_{10}H_6\begin{cases}NO\\|\\N(CH_3)_2\end{cases} + H_2NOH$$

$$- C_{10}H_6\begin{matrix}NOH\\NOH\end{matrix} + NH(CH_3)_2.$$

Die Analyse ergab für 0,2574 g Substanz:

0,5983 g CO_2 = 63,39% C
0,0996 g H_2O = 4,29% H.

0,1868 g Substanz ergaben

24,6 ccm N = 15,23% N.

Berechnet für

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NOH\\NOH\end{matrix} = \begin{matrix}63,83\%\ C\\4,25\%\ H\\14,89\%\ N.\end{matrix}$$

C.

Einwirkung von salzsaurem Phenylhydroxylamin auf die Nitrosobasen der Anilin- und Naphthalinreihe.

Phenylhydroxylamin, welches lange gesucht wurde und in vieler Hinsicht interessante Beziehungen erwarten lassen durfte, ist ein Produkt jüngster Forschung.

Bamberger[1]) beschreibt zuerst diese wichtige Verbindung und gleichzeitig, jedoch unabhängig von ihm, veröffentlichte Wohl[2]) seine hierüber angestellten Untersuchungen. Während ersterer durch Reduktion des Nitrobenzols mittels Zinkstaub und Wasser bei zweistündigem Erhitzen zum Phenylhydroxylamin gelangte, stellte Wohl den Körper auf bequemere Weise dar, indem er eine alkoholische Lösung von Nitrobenzol mit Chlorcalcium versetzte und mit Zinkstaub während einer halben Stunde reducierte. Die letztere Methode liefert

[1]) Ber. 27, 1347. [2]) Ber. 28, R. 1079.

ziemlich ergiebige Ausbeute und ist deshalb vorzuziehen. Auch kann man bei vorsichtigem Arbeiten den Körper sehr rein erhalten.

Ich will an dieser Stelle nicht unterlassen anzuführen, dass das Arbeiten mit Phenylhydroxylamin grosse Vorsicht verlangt. Wie Dr. Carl Hirsch und Dr. Max Edel[1]) mitteilen, erlitt in der technischen Hochschule zu Charlottenburg gelegentlich der Darstellung dieses Körpers ein Chemiker eine bedenkliche Vergiftung.

Was nun die Ueberführung der freien Base in ihr Chlorhydrat anlangt, so ist die Einhaltung bestimmter Voraussetzungen geboten, wenn man ein reines, längere Zeit brauchbares Produkt erhalten will.

Bereits Bamberger erwähnt die leichte Zersetzbarkeit des Salzes bei Wasser- und Luftzutritt.

Ich habe deshalb dasselbe erst unmittelbar vor der Kondensation mit den Nitrosobasen durch Fällen der trockenen ätherischen Lösung mit absolut trockenem Salzsäuregas dargestellt. Zur Anwendung gelangte stets 1 g der Nitrosobasen mit überschüssigem salzsauren Phenylhydroxylamin in alkoholischer Lösung.

Während nun, wie in den Teilen A und B dieser Arbeit beschrieben, das Hydroxylamin nur schwierig mit den Nitrosobasen reagiert, geschieht dies bei seinem phenylierten Abkömmling, mit Ausnahme eines Falles, mit grösster Leichtigkeit. Die Reaktion der in der Kälte zusammengebrachten Körper war bereits nach einer Stunde beendet, und erkannte man dies am Umschlag der Farbe in rot resp. rotbraun.

Giesst man dann die Reaktionsprodukte in Eiswasser, so scheidet sich sofort eine gelbe Kristallmasse ab, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Aus diesen beiden Lösungsmitteln erhält man beim Verdunsten lange, gelbe, rhombische

[1]) Berl. klin. Wochenschr. 44. 42/95. Ap.-Ztg.

Nadeln, welche bei 36° schmelzen. Beim Erhitzen im Reagensglas verpufft die Masse. Mit Zinnchlorür entsteht in alkoholischer Lösung Anilin.

Es ist somit zweifellos Azoxybenzol gebildet. Die Ausbeute betrug in allen Fällen 50 bis 60 % der angewandten Nitrosobase.

Die Analyse des Reaktionsproduktes von Nitrosophenol und Phenylhydroxylaminchlorhydrat ergab folgende Zahlen:

0,5947 g CO_2 = 72,64 % C
0,1060 g H_2O = 5,26 % H
22,0 ccm N = 14,58 % N.

Berechnet für

$C_6H_5 - N - N - C_6H_5$
O

72,72 % C
= 5,05 % H
14,15 % N.

Es ist also auch durch die Analyse bewiesen, dass der neu entstandene Körper Azoxybenzol ist. Von den übrigen Körpern wurden keine Analysen gemacht, da sie mit dem eben analysierten vollständig identisch sind.

Es ist bereits angeführt, dass fast alle Nitrosobasen gleichmässig mit Phenylhydroxylamin reagieren mit Ausnahme des Nitrosodimethylanilins. Beim Zusammenbringen dieser beiden Körper trübt sich der Kolbeninhalt, ohne dass sich die Farbe ändert. Filtriert man den Niederschlag ab, so erweist sich derselbe als salzsaures Nitrosodimethylanilin.

Lässt man nun das Filtrat einen Tag stehen, so schlägt auch hier die Farbe in rotbraun um, und beim Eingiessen in Eiswasser erhält man dann Azoxybenzol.

Es wäre somit auch dies ein Beweis, dass die tertiären Nitrosobasen im allgemeinen schwieriger mit dem Phenylhydroxylamin reagieren als die primären

und sekundären, wennschon die Beobachtung lange nicht in dem Maasse hervortritt als bei der Kondensation mit dem einfachen Hydroxylamin.

Eine Formulierung der Kondensationen der Nitrosobasen mit Phenylhydroxylamin lässt sich jedenfalls glatt nicht geben, da in den Filtraten vom Azoxybenzol Derivate des p-Phenylendiamins nachgewiesen wurden. So entsteht beispielsweise beim Nitrosodimethylanilin im Filtrat nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff und Versetzen mit Eisenchlorid Methylenblau, welches die Anwesenheit von p-Amidodimethylanilin beweist.

Zur Kenntniss der Nitrosoverbindungen der Metamidophenole.

Theoretischer Teil.

O. Fischer und E. Hepp[1]) versuchten durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrosoacetanilid zum Nitrosoanilin zu gelangen, ohne jedoch das gewünschte Resultat zu erzielen. Sie konnten diese Verbindung nur durch Amidierung des Nitrosophenols erhalten, und erschien daher die Annahme gerechtfertigt, dass eine Umlagerung im Molecül des Acetanilids unwahrscheinlich sei, vielmehr eine Abspaltung des Acetyls erfolge.

Diese Annahme wurde scheinbar durch einen Patentanspruch[2]) der Farbwerke Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co. in Mühlheim widerlegt.

In ihrer diesbezüglichen Patentschrift führen die genannten Farbwerke an, dass sie gerade im Gegensatz zu O. Fischer und Hepp durch Anwendung von m-Amidophenol als primärer Base auf dem bestrittenen Wege erfolgreich gewesen seien.

Sie behandeln Acetyl m-Amidophenol mit Nitrit in stark saurer Lösung, wobei sich, unter vorüber-

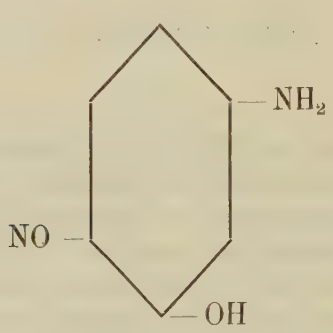
[1]) Ber. 20, 2474. [2]) D. R.-P. 86068 vom 16. März 1894.

gehender Bildung eines unbeständigen Nitrosamins, ein kristallinischer Niederschlag von Nitrosoacetyl-m-Amidophenol ausscheiden soll, welcher durch Verseifung Nitroso-m-Amidophenol liefere.

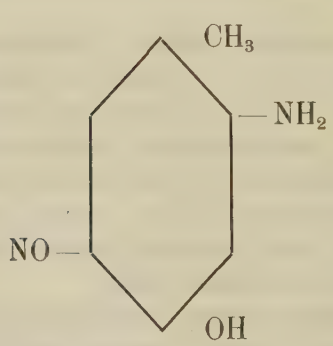
Dieses Verfahren sei von allgemeiner Gültigkeit, indem man unter Anwendung der m-Amido-Kresole

$$CH_3 : NH_2 : OH = \begin{cases} 1 \cdot 2 \cdot 4 \\ 1 \cdot 4 \cdot 2 \end{cases}$$

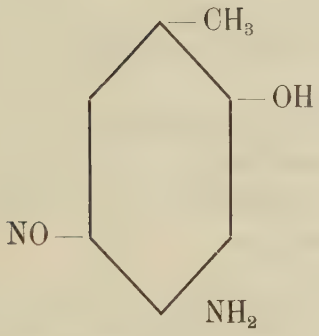
die entsprechenden Nitrosoverbindungen erhalte, welchen ihren Reaktionen nach die folgenden Konstitutionen (alte Schreibweise) zukommen:



Nitrosoamidophenol.



Nitrosoamido-p-Kresol.



Nitrosoamido-o-Kresol.

Das Verfahren gestatte mithin sowohl die Darstellung von p- wie von o-Nitrosoanilinderivaten.

Im gleich zu beschreibenden experimentellen Teil getatte ich mir nachzuweisen, dass die Farbwerke sich in dieser Hinsicht irrten.

Experimenteller Teil.

Löst man das m-Amidophenol[1]) in bekannter Weise[2]) in Essigsäureanhydrid und erhitzt die Lösung einige Zeit am Rückflusskühler, so erhält man das Acetylamidophenol nach Zusatz von Wasser unter Entfernung der Verunreinigungen durch Ausschütteln mit Aether in der wässerigen Lösung. Das Produkt zeigte den von Ikuta angegebenen Schmelzpunkt 148—149°.

Unter Zugrundelegung der von den Farbwerken im genannten Patente gegebenen Vorschrift habe ich 20 g Acetyl-m-Amidophenol in stark salzsaurer Lösung mit etwa 9 g Natriumnitrit bei starker Kälte versetzt.

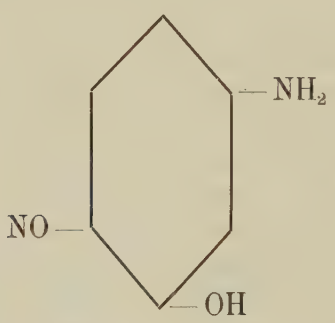
Nach einstündigem Stehen schied sich ein roter, kristallinischer Körper aus, welcher abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wurde.

[1]) Von Dr. Schuchardt & Co. in Görlitz.
[2]) American chemical Journal 15, 41.

Diesen Körper behandelte ich nach dem Erfordern der Patentschrift mit Natronlauge, und zwar reagierten auf das aus

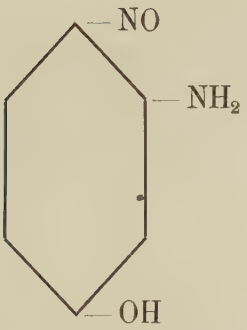
20 g Acetyl-m-Amidophenol erhaltene Nitrosoprodukt
40 g Natronlauge (40° Bé) und
140 g Wasser.

Die Verbindung löste sich unter Erwärmung mit tiefroter Farbe. Unterstützt man diese Reaktion einige Minuten auf dem Wasserbade, kühlt ab und verdünnt mit kaltem Wasser, so scheidet sich nach dem Ansäuern mit Salzsäure eine kleine Menge einer nicht näher untersuchten Verbindung aus. Nach dem Filtrieren versetzt man das Filtrat mit Natriumacetat und Kochsalz. Es fällt ein roter kristallinischer Körper aus, welcher nach den Patentnehmern das gesuchte Mononitroso-m-Amidophenol von der Konstitution:



sein soll.

Wenn nun diese Formulierung richtig wäre, so liesse sie sich nicht in Einklang mit den von O. Fischer und Hepp beobachteten Reaktionen bringen, denn aus den Versuchen dieser beiden Autoren müsste vielmehr sich die Formel:

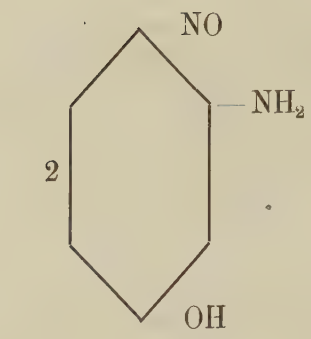


ableiten, vorausgesetzt, dass das Acetyl beim Nitrosieren abgespaltet würde.

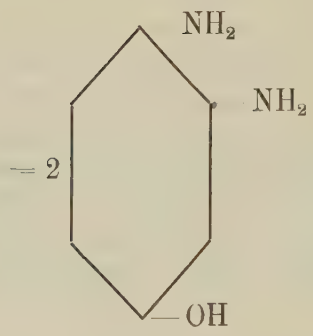
Um nun zu entscheiden, ob sich die NO-Gruppe in der Para-Stellung zur Amidogruppe befindet oder nicht, habe ich das Nitrosoderivat reduziert. Zunächst liess ich auf 1 g der Nitrosoverbindung 10 ccm alkoholisches Schwefelammonium unter Druck etwa zwei Stunden einwirken, welcher Weg jedoch nicht zum Ziele führte.

Sodann wirkte Zinnchlorür auf den Körper derart, dass letzterer, in verdünnter Salzsäure gelöst, so lange mit Zinnchlorür in stark salzsaure Lösung versetzt wurde, bis Entfärbung eintrat. Nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff engte ich das Filtrat auf dem Wasserbade ein, wobei ein weisser, prismatischer Körper auskristallisierte, welcher die von H. Hähle[1]) konstatierten charakteristischen Reaktionen des salzsauren Diamidophenols zeigte.

[1]) Journ. f. pr. Ch. 43, 70.



$$+ 3\ Sn\ Cl_2 + 6\ HCl$$



$$+ 3\ Sn\ Cl_4 + 2\ H_2O.$$

Die Identität der Verbindung mit dem salzsauren Diamidophenol wird dadurch erwiesen, dass die Lösung des Salzes mit Eisenchlorid einen braunen Farbstoff giebt und mit Benzaldehyd auf 100° erhitzt Salzsäure entwickelt. Auf Zusatz von Ammoniak färbt sich die Lösung blau.

Beim Uebersättigen mit Schwefelammonium kristallisiert bei Luftabschluss die freie Base in glänzenden Nadeln, welche jedoch sehr zersetzlich sind.

Was die Ausbeute anlangt, so erhielt ich aus

6 g Nitrosoverbindung

2 g salzsaures Diamidophenol.

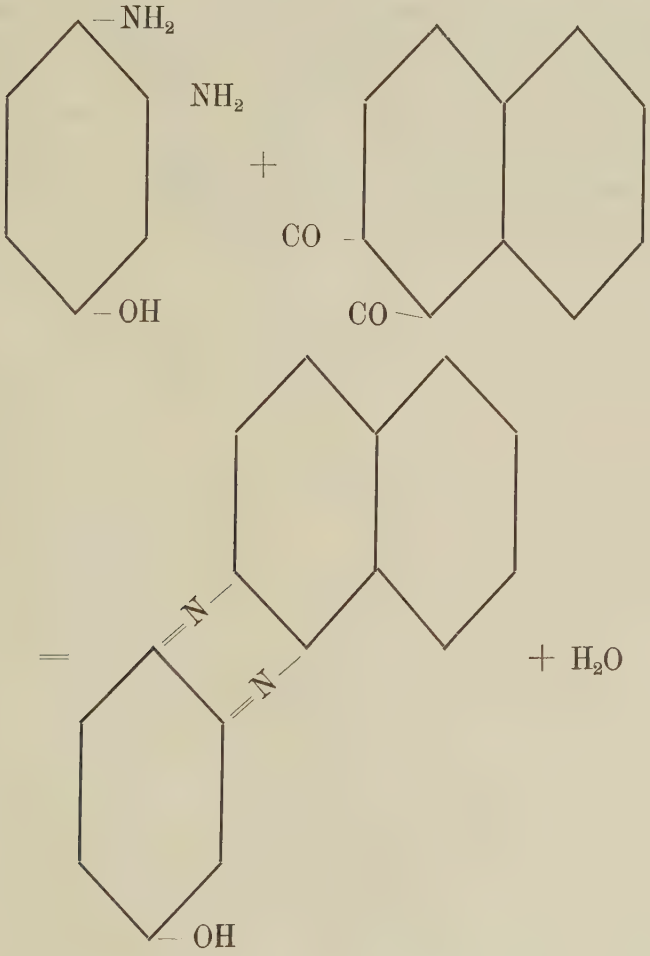
Diese 2 g Diamidophenolchlorhydrat kondensierte ich mit 1,9 g β-Naphthochinon in alkoholischer Lösung.

Das Reaktionsprodukt färbte sich anfangs grün, wurde dann schmutzig grün und ging schliesslich in rot über. Beim Erhitzen wurde die rote Farbe noch intensiver.

Auf Zusatz von Wasser blieb der Körper in Lösung, beim Versetzen mit Natronlauge färbte er sich gelbbraun, und beim Ansäuern mit Essigsäure schied sich ein roter kristallinischer Niederschlag ab, welcher sich als das erwartete, durch Wasserabspaltung entstandene

β Naphthooxyphenazin

erwies.



Es geht hieraus hervor, dass die Nitrosogruppe im Acetylamidophenol nicht zur Amidogruppe, sondern zur Hydroxylgruppe in die Para-Stellung tritt, d. h. das m-Amidophenol reagiert gegen salpetrige Säure wie Phenol.

Ich will noch anführen, dass ich das Diamidophenol auch mit Benzil kondensierte, und zwar wirkte auf 1 g Diamidophenol 1,3 g Benzil ein. Das Reaktionsprodukt war erst gelbgrün und ging dann in gelbbraun über. Nach längerem Stehen wurde die Lösung eingedampft, wobei ein gelbbrauner Körper restierte, welcher sich in Alkalien löste und auf Zusatz von Essigsäure in rötlichen Kristallen ausfiel.

Auch in Aether löst sich das gebildete Chinoxalin mit rosa Farbe und zeigt schwache Fluorescenz.

Lebenslauf.

Der Verfasser, Sohn des Königlichen Kommerzienrates und Fabrikbesitzers Carl Spindler und seiner Gemahlin Eliesabeth, geb. Printz, evangelischer Konfession, wurde am 15. November 1872 in Berlin geboren, besuchte dort das Köllnische und darauf das Fürstlich Stollberg'sche Gymnasium zu Wernigerode und bezog dann Michaelis 1892 die Universität Berlin, um sich dem Studium der Chemie zu widmen. Er studierte während des Sommer-Semesters 1894 in Halle und von Michaelis 1894 bis Sommer-Semester 1896 in Erlangen.

Während seiner Studienzeit besuchte Verfasser die Vorlesungen bez. Practica nachgenannter Herren Professoren bez. Docenten:

In Berlin:
Biedermann, Fischer, Friedheim, Gabriel, Klein, Kundt.

In Halle:
Friedberg, Lüdecke, Maercker, Volhard.

In Erlangen:
Beckmann, Fischer, Lenk, Oebbeke, Wiedemann.